

10/522623
10 Rec'd PCT/PTO 04 FEB 2005
PCT / IB 03 / 03637
25 AUG 2003

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 JUIL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

SIEGE
INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIETE
INDUSTRIELLE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU		Réervé à l'INPI
6 AOUT 2002 75 INPI PARIS		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		
- 6 AOUT 2002		
Vos références pour ce dossier (facultatif) B 14071 FG		
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie		
1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE		
BREVATOM 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 422-5/S002		

2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		N°	Date / /

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT DES BIOFILMS EN TANT QUE CATALYSEUR DE LA
REACTION CATHODIQUE ET/OU DE LA REACTION ANODIQUE

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N°
		Pays ou organisation Date / / N°
		Pays ou organisation Date / / N°
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »
5 DEMANDEUR		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Prénoms		
Forme juridique		
N° SIREN	
Code APE-NAF		. . .
Adresse	Rue	3, rue Michel Ange
	Code postal et ville	75794 PARIS CEDEX 16
Pays		FRANCE
Nationalité		Française
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		

REMISE DES PIÈCES	Réserve à l'INPI
DATE	6 AOUT 2002
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0210009
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /26C899

6 MANDATAIRE	
Nom GUERRE	
Prénom Fabien	
Cabinet ou Société BREVATOME 422-5/S002	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue 3, rue du Docteur Lancereaux
	Code postal et ville 75008 PARIS
N° de téléphone (facultatif) 01 53 83 94 00	
N° de télécopie (facultatif) 01 45 63 83 33	
Adresse électronique (facultatif) brevets.patents@brevalex.com	
7 INVENTEUR (S)	
Les Inventeurs sont les demandeurs <input checked="" type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE	
Etablissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes 1	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) F. GUERRE	
VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
Page suite N° 1.../1..

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE 6 AOUT 2002

LIEU 75 INPI PARIS

0210009

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 W /260899

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		B 14071 FG	
		Pays ou organisation	Date _____ N° _____
		Pays ou organisation	Date _____ N° _____
		Pays ou organisation	Date _____ N° _____
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public de Caractère Technique, Scientifique et Industriel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	31-33, rue de la Fédération	
	Code postal et ville	75752	PARIS 15ème
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III)	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	118, route de Narbonne	
	Code postal et ville	31062	TOULOUSE CEDEX 4
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)			
F. GUERRE		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

PILE À COMBUSTIBLE UTILISANT DES BIOFILMS EN TANT QUE
CATALYSEUR DE LA RÉACTION CATHODIQUE ET/OU DE LA
RÉACTION ANODIQUE

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à un procédé de traitement d'une électrode (cathode et/ou anode) de pile à combustible, ledit traitement étant destiné à améliorer la catalyse de la réaction à l'électrode, ainsi qu'à une pile à combustible pourvue d'un biofilm sur au moins une partie de la surface de ladite électrode.

Le domaine général de l'invention est donc celui des piles à combustible et plus particulièrement celui de la catalyse des réactions aux électrodes des piles à combustible.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Le principe de base régissant le fonctionnement d'une pile à combustible, par exemple, à hydrogène/air est la combustion électrochimique du dihydrogène (H_2) et du dioxygène (O_2).

Les réactions aux bornes des électrodes sont représentées par les équations (1) et (2) suivantes :

(1) à l'anode



30

(2) à la cathode



5 Ces deux réactions ont des cinétiques lentes, ce qui conduit à mettre en place des catalyseurs au niveau des électrodes, afin d'améliorer la cinétique des réactions se déroulant à la surface de ces électrodes.

10 Généralement, les catalyseurs mis en place pour améliorer la cinétique des réactions aux électrodes sont des catalyseurs métalliques, tels que des catalyseurs à base de platine ou d'or.

15 Toutefois, l'utilisation de tels catalyseurs présente les inconvénients suivants :

- Ils constituent à la fois des produits onéreux, du fait des quantités nécessaires pour obtenir une catalyse satisfaisante et constituant à la fois des polluants potentiels de l'environnement ;
- 20 - Ils présentent une efficacité réduite à des températures basses, telle que la température ambiante, ce qui peut conduire à des difficultés de démarrage de la pile.

25 Pour pallier ces inconvénients, les recherches ont porté sur la mise en place de catalyseurs moins onéreux et plus efficaces.

Ainsi, en ce qui concerne les piles fonctionnant par diffusion gazeuse, les recherches ont porté essentiellement sur des catalyseurs métalliques moins onéreux que le platine ou l'or ou sur de nouvelles dispositions ou associations de catalyseurs

métalliques, pouvant contribuer à améliorer la catalyse des réactions aux électrodes. Cependant, le problème de pollution inhérent à l'utilisation de ce type de catalyseurs reste présent.

5 En ce qui concerne les piles à combustible fonctionnant en milieu aqueux, des recherches ont porté sur l'incorporation par greffage au niveau des électrodes de bactéries ou d'enzymes spécifiques.

10 Toutefois, les piles de l'art antérieur utilisent, généralement, des bactéries spécifiques pour assurer d'autres fonctions que celle consistant à améliorer la catalyse des réactions aux électrodes.

15 Ainsi, la présence de bactéries au niveau des électrodes peut se révéler efficace pour produire ou régénérer au cœur de la pile le combustible, tel que l'hydrogène, qui s'oxyde à l'anode. De nombreux exemples de bactéries assurant cette fonction sont fournis dans un article de Palmore et Whitesides, « Microbial and Enzymatic Biofuel Cell », American 20 Chemical Society, chapitre 14, pages 271-290 (1994)

25 [1]. Dans d'autres cas, des bactéries peuvent être également utilisées pour régénérer la forme réduite d'un médiateur électrochimique, chargé d'assurer le transfert d'électrons à l'anode. Pour réduire le médiateur électrochimique, les bactéries spécifiques extraient les électrons de substrats tels que le glucose, le sucre, le succinate. De nombreux exemples de ce type de bactéries sont cités dans la référence [1] mentionnée ci-dessus. Parmi les études les plus 30 récentes, on peut citer l'étude mentionnée dans l'article de Yagishita et coll. « Behaviour of glucose

degradation in *Synechocystis* sp.M-203 in
bioelectrochemical fuel cells », Bioelectrochemistry
and Bioenergetics, 1997, vol.43, 177-180 [2] qui décrit
une pile utilisant des cyanobactéries pour réduire le
5 composé 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone qui sert de
médiaiteur électrochimique pour le transfert des
électrons à l'anode. L'article de Cooney et coll.
« Physiologic studies with sulfate-reducing bacterium
Desulfovibrio desulfuricans : evaluation for use in a
10 biofuel cell », Enzyme and Microbial Technology, 1996,
vol.18, pages 358-365 [3], mentionne une pile mettant
en œuvre des bactéries sulfato-réductrices pour
régénérer l'ion sulfure qui est réduit en sulfate à
l'anode.

15 Néanmoins, les performances de telles piles
restent insuffisantes. De plus, l'utilisation de
microorganismes, dans les piles à combustible
mentionnées ci-dessus, ne contribue pas à
l'amélioration des cinétiques électrochimiques au
20 niveau des électrodes mais à la production biologique
de combustible ou à la régénération d'un composé
médiaiteur. De ce fait, il sera toujours nécessaire,
pour ces réalisations, d'utiliser des catalyseurs sur
les électrodes, et en particulier sur les anodes pour
25 les exemples cités, afin d'accélérer le transfert
d'électrons entre le combustible et l'électrode ou le
cas échéant, entre le médiateur électrochimique et
l'électrode.

30 Des tentatives mettant en œuvre des enzymes
spécifiques isolées, telles que les oxydoréductases,

afin d'améliorer les cinétiques des réactions aux électrodes, ont été explorées dans l'art antérieur.

Ainsi, les auteurs E.Katz et coll., dans l'article «A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes », New Journal of Chemistry, 1999, 481-487 [4] propose d'utiliser l'enzyme glucose oxydase, pour catalyser l'oxydation du glucose du côté anodique, utilisé en tant que combustible et l'enzyme microperoxidase-11 pour catalyser la réduction du peroxyde de cumène pris comme comburant.

Toutefois, bien que ces travaux soient destinés à améliorer les cinétiques aux électrodes, et particulièrement à la cathode, ils font appel à des enzymes relativement coûteuses et parfois à des composés organiques supplémentaires agissant en tant que médiateurs électrochimiques pour assurer le transfert d'électrons entre le site actif de l'enzyme et l'électrode. Ils peuvent également nécessiter la mise en œuvre de techniques chimiques sophistiquées afin de greffer les enzymes adéquates à la surface desdites électrodes. En l'état actuel, ce genre de piles ne peut s'adresser qu'à des types d'applications très ciblées ne nécessitant que de faibles puissances et sans contrainte de coût.

Enfin, les auteurs Hasvold et col. dans l'article 'Sea-water battery for subsea control systems', Journal of Power Sources, 65, pages 253-261, 1997 [5] portant sur l'étude des batteries à anode soluble fonctionnant en milieu marin, ont pu constater

que les batteries immergées en eau de mer présentaient un meilleur rendement que celle fonctionnant à l'air libre. Ils en ont déduit que l'amélioration de ces performances était due à la formation spontanée d'un biofilm pendant le fonctionnement de la pile (désignant un film comprenant un ensemble de microorganismes déposé spontanément sur une surface, lesdits microorganismes étant issus d'une eau biologique, telle qu'une eau de mer, une eau de rivière,...etc) sur la surface de la cathode en particulier, qui serait responsable de l'amélioration de la catalyse de réduction de l'oxygène. Ces observations découlent notamment des travaux portant sur la biocorrosion des matériaux exposés aux eaux biologiques telles que l'eau de mer, l'eau de rivière. Ces travaux ont pu montrer que le développement de biofilms conduit à une augmentation du potentiel de corrosion de ces matériaux, due à une accélération de la réaction cathodique du phénomène de corrosion.

Toutefois, le rôle des biofilms dans l'amélioration des performances de fonctionnement d'une batterie, notamment dans la publication de Hasvold, 'Sea-water battery for subsea control systems', Journal of Power Sources, 65, pages 253-261, 1997 [5] évoquée ci-dessus est abordé comme un phénomène contingent intervenant en cours de fonctionnement de la batterie, voire même comme un phénomène entravant un bon fonctionnement de la batterie, lorsque le biofilm prend des proportions trop importantes et gêne, de ce fait, l'accessibilité des réactifs à la cathode. Ce document ne présente pas, de plus, de techniques spécifiques

pour favoriser et optimiser le développement du biofilm, afin d'améliorer les performances d'une batterie.

Il existe actuellement donc un véritable besoin pour l'amélioration de la catalyse des réactions aux électrodes, notamment de la réaction cathodique, qui constitue une étape limitante pour un bon fonctionnement d'une pile à combustible.

10 EXPOSE DE L'INVENTION

Pour ce faire, la présente invention a précisément pour but de proposer un procédé de traitement d'une électrode de pile à combustible, avant la mise en fonctionnement de ladite pile, ledit procédé ayant pour résultat d'améliorer la catalyse de la réaction à l'électrode concernée.

Conformément à l'invention, ce résultat est atteint par un procédé de traitement d'au moins l'une des électrodes (cathode et/ou anode) d'une pile à combustible, avant mise en fonctionnement de ladite pile et avant ou après la mise en place de ladite électrode dans ladite pile, consistant, à former un biofilm sur au moins une partie de la surface de ladite électrode, par immersion de ladite électrode dans un milieu apte à engendrer le développement de biofilms, ledit biofilm étant destiné à catalyser la réaction à l'électrode et consistant à soumettre simultanément ladite électrode à un potentiel de polarisation.

La présente invention propose ainsi un procédé de traitement d'une électrode de pile à combustible (cathode et/ou anode), préalablement à la

mise en fonctionnement de ladite pile, au cours duquel
est déposé sur au moins une partie de la surface de
ladite électrode un biofilm, ce biofilm se fixant
naturellement à la surface de l'électrode, sans
5 nécessiter de techniques particulières. Ce biofilm est
destiné à remplir le rôle de catalyseur des réactions à
l'électrode (c'est-à-dire réaction d'oxydation à
l'anode et réaction de réduction à la cathode), lorsque
la pile est mise en fonctionnement après le procédé de
10 traitement selon la présente invention. La catalyse des
réactions aux électrodes est réalisée par le dépôt d'un
biofilm à la surface des électrodes, du fait que les
biofilms sont aptes à fabriquer spontanément les
éléments nécessaires à la catalyse des réactions aux
15 électrodes.

Ainsi, la formation du biofilm pour
catalyser les réactions aux électrodes (anodique ou
cathodique) permet de limiter, voire de remplacer
totalement la charge en catalyseurs minéraux et
20 également de remplacer les matériaux habituellement
utilisés pour constituer la cathode, tels que le
graphite et le platine, par des matériaux moins onéreux
tels que les aciers inoxydables et les alliages
d'aluminium, de nickel ou de titane.

25 De plus, vu que le biofilm synthétise les
éléments nécessaires à la catalyse de la réaction aux
électrodes, il n'est plus nécessaire, lors de la
constitution de la pile, d'ajouter dans les
compartiments des électrodes des composés organiques,
30 minéraux ou biologiques, comme cela est le cas pour les

piles basées sur le principe de la catalyse enzymatique.

De plus, le procédé selon l'invention comprend, de manière concomitante à la formation du biofilm, une étape destinée à optimiser la qualité du biofilm déposé. Cette étape consiste à soumettre l'une au moins des électrodes, immergée dans un milieu apte à engendrer le développement de biofilms, à un potentiel de polarisation. Ce potentiel de polarisation peut être fixe ou variable et est appliqué pendant une durée appropriée. Il est défini par rapport à une électrode de référence. La durée appropriée pendant laquelle on applique ce potentiel peut être déterminée de la façon suivante :

- on établit, pendant la phase de polarisation, une courbe $i=f(t)$, correspondant à l'intensité délivrée par l'électrode en fonction du temps ;

- dès que la courbe $i=f(t)$ d'allure sigmoïde présente un début de plateau, on peut cesser l'application du potentiel, l'apparition d'un plateau pour la courbe signifiant que la surface de la cathode est recouverte de façon optimale d'un biofilm. La cathode est ainsi prête à être utilisée, de façon optimale, sans qu'aucun autre conditionnement ne soit nécessaire.

Il est bien entendu que la durée pendant laquelle on applique le potentiel de polarisation à la cathode, en immersion dans un milieu approprié, peut être moindre que celle mentionnée ci-dessus (c'est-à-dire inférieure à la durée nécessaire pour l'obtention d'un début de plateau) ou encore supérieure.

Le procédé de traitement selon l'invention est donc particulièrement intéressant, dans la mesure où il permet d'obtenir une électrode, recouverte, en tout ou partie par un biofilm de qualité optimale, 5 ledit biofilm étant apte, lors du fonctionnement de la pile, à assurer instantanément, sans difficulté de démarrage, une catalyse de la réaction aux électrodes.

On note que, selon l'invention, le procédé de traitement d'au moins l'une des électrodes, peut 10 être mis en œuvre lorsque l'électrode n'est pas encore placée dans un dispositif de pile à combustible ('avant mise en place de ladite électrode dans ladite pile') ou lorsque l'électrode est déjà placée dans un dispositif de pile à combustible ('après mise en place de ladite électrode dans ladite pile'). Toutefois, pour ces deux 15 cas de figure, le procédé de traitement, selon l'invention se fera toujours avant la mise en fonctionnement de la pile..

Par ce procédé de traitement selon 20 l'invention, on se distingue des réalisations de l'art antérieur, qui mentionnait l'existence de biofilms dans le fonctionnement d'une batterie, par le fait que, dans ces réalisations, le biofilm se formait à la surface des électrodes pendant le fonctionnement des batteries 25 (la formation du biofilm étant alors considéré comme un artefact et un phénomène contingent au fonctionnement de la batterie) alors que dans le cadre de notre invention, le biofilm est formé, avant mise en fonctionnement de la pile, et présente des propriétés 30 catalytiques optimales grâce à l'étape de polarisation.

En particulier, lorsque l'électrode est une cathode, le potentiel de polarisation imposé à ladite cathode dans le cadre du procédé de traitement de l'invention, doit correspondre, de préférence, à une valeur optimale. En d'autres termes, ce potentiel de polarisation doit être le plus cathodique possible, car de cette façon le procédé de traitement de la cathode sera plus rapide et les courants obtenus plus élevés (c'est-à-dire que l'intensité délivrée par la pile, lors de sa mise en fonctionnement sera plus importante), mais ce potentiel ne doit pas être toutefois trop cathodique, afin d'avoir une différence de potentiel délivrée par la pile, lors de sa mise en fonctionnement, suffisamment élevée. Le choix du potentiel de polarisation optimal à appliquer à la cathode, répondant au compromis exposé ci-dessus, peut être effectué aisément par l'homme de l'art.

Avantageusement, on tirera partie, pour traiter une cathode, selon le procédé de l'invention, de valeurs de potentiel de polarisation allant de -0,5 à 0,0 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturée (ECS).

Conformément à l'invention, l'électrode destinée à être traitée est placée en immersion dans un milieu apte à engendrer le développement de biofilms. En d'autres termes, un tel milieu est un milieu comprenant un ensemble de microorganismes, lesdits microorganismes étant aptes à se développer sur un support, tel qu'une électrode comme cela est le cas ici.

Le milieu, apte à engendrer le développement de biofilms, utilisé pour constituer, lors du procédé de traitement, le biofilm sur au moins une partie de la surface d'une électrode peut être de tout type, et peut être choisi parmi les eaux naturelles comme les eaux de rivière, les eaux de puits, les eaux industrielles, c'est-à-dire les eaux non stériles utilisées dans l'industrie, par exemple, pour refroidir les installations, les eaux de mer, les eaux issues d'un milieu de culture. On note que selon l'invention, un milieu de culture est un milieu dans lequel ont été ajoutés des nutriments nécessaires à un développement efficace des micro-organismes contenus dans ledit milieu.

De préférence, le milieu apte à engendrer le développement de biofilm est une eau de mer, ladite eau se caractérisant par le fait qu'elle renferme une faune de microorganismes variée et donc tout à fait apte à constituer des biofilms de bonne qualité.

De préférence encore, le milieu apte à engendrer le développement de biofilms est un milieu circulant, ledit milieu, grâce à son renouvellement continu, permettant ainsi de renouveler de manière continue la faune biologique et d'améliorer, de ce fait, la qualité du biofilm se déposant à la surface de l'électrode, pendant ledit procédé.

Un autre objet de la présente invention est de proposer une pile à combustible comprenant au moins une cellule comprenant un compartiment anodique alimenté par un oxydant ledit compartiment incluant une anode et ladite cellule comprenant un compartiment

cathodique alimenté par un réducteur ledit compartiment incluant une cathode, lesdits compartiments étant disposés de part et d'autre d'une membrane, caractérisé en ce l'une au moins des 5 électrodes (anode et/ou cathode), préalablement à la mise en fonctionnement de ladite pile, est revêtue sur au moins une partie de sa surface d'un biofilm destiné à catalyser la réaction à l'électrode.

De préférence, le biofilm est déposé sur au 10 moins une partie de la surface de l'une au moins des électrodes par mise en œuvre du procédé de traitement tel que décrit ci-dessus.

Outre l'intérêt déjà mentionné d'utiliser un biofilm pour catalysér la réaction à l'électrode, le 15 fait de déposer sur l'une au moins des électrodes (cathode ou anode) un biofilm, préalablement à la mise en fonctionnement de la pile à combustible, permet de pallier la lenteur de démarrage de la réaction à l'électrode, ce qui serait le cas si les réactions aux 20 électrodes étaient, entre autres, catalysées par un biofilm, déposé en cours de fonctionnement de la pile.

Toutefois, il est de préférence, nécessaire, pour un bon démarrage de la réaction, que le matériau de l'électrode soit un matériau actif dans la catalyse de 25 la réaction à l'électrode. En d'autres termes, il est préférable que l'électrode comporte en plus du biofilm déposé à sa surface, des catalyseurs métalliques à base de métaux précieux ou semi-précieux, tels que le platine ou la rhodium, ou des complexes incluant de 30 tels métaux.

Selon l'invention, lorsque une seule des électrodes, en particulier, la cathode, comporte sur sa surface un biofilm, déposé avant mise en fonctionnement de la pile, l'autre électrode, par exemple, peut 5 comporter des catalyseurs de tout type, tels que catalyseurs minéraux, par exemple des catalyseurs à base de platine ou de platinoides.

Toutefois, la catalyse de la réaction anodique est assurée, de préférence, dans le cadre de 10 cette invention, par un biofilm adéquat (c'est-à-dire un biofilm destiné à assurer la catalyse de la réaction anodique) déposé sur au moins une partie de la surface de l'anode. Par exemple, ce biofilm comprendra des microorganismes aptes à produire des métabolites 15 susceptibles d'accélérer la réaction anodique. On note que le dépôt du biofilm à la surface de l'anode peut se faire par un procédé de traitement conforme à l'invention.

La présente invention s'applique aux piles 20 à combustible fonctionnant en milieu aqueux. Pour ce type de fonctionnement, les compartiments anodique et cathodique sont remplis d'eau, dans laquelle plongent respectivement une anode et une cathode et dans laquelle barbotent dans les compartiments respectifs un 25 flux d'oxydant et un flux de réducteur. De préférence l'eau, remplissant les compartiments anodique et cathodique est une eau apte à régénérer le biofilm déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode et éventuellement de l'anode avant mise en 30 fonctionnement de la pile. De préférence, l'eau

remplissant les compartiments anodique et cathodique est une eau circulante.

La présente invention s'applique également aux piles fonctionnant par diffusion gazeuse. Pour ce type de fonctionnement, l'oxydant et le réducteur alimentent leurs compartiments respectifs directement sous forme d'un flux gazeux. Toutefois, on note, que pour une pile, dont la catalyse de la réaction cathodique et éventuellement de la réaction anodique est assurée par un biofilm, il est nécessaire d'assurer un taux d'humidité adéquat à la survie et au renouvellement du biofilm, ce taux d'humidité pouvant être géré :

- soit par le contrôle de l'humidité des gaz admis dans la pile, c'est-à-dire que le ou les flux gazeux, alimentant le ou les compartiments pourvus d'un biofilm, présenteront, de préférence une humidité telle qu'elle permet audit biofilm de se régénérer ;
- soit en prévoyant un flux d'eau coexistant parallèlement au(x) flux gazeux alimentant le ou les compartiments pourvu(s) d'un biofilm, ledit flux d'eau étant destiné à régénérer ledit biofilm ;
- soit encore grâce à l'eau produite par la réaction, lorsqu'il s'agit d'une pile à hydrogène/oxygène.

25

Enfin, le fait que la réaction cathodique et/ou anodique puisse être catalysée selon la présente invention par un biofilm déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode et/ou de l'anode permet de recourir à des matériaux constitutifs de la cathode

et/ou de l'anode moins coûteux que ceux utilisés dans l'art antérieur.

Ainsi, avantageusement, l'électrode (anode, cathode) peut être constituée d'un matériau choisi 5 parmi le groupe comprenant l'acier inoxydable, les alliages d'aluminium, de nickel ou du titane.

La présente invention peut s'appliquer à tout type de pile à combustible, en particulier aux piles, dont l'oxydant est l'oxygène et le réducteur 10 l'hydrogène.

La présente invention a également pour objet une électrode (anode et/ou cathode) revêtue sur, au moins une partie de sa surface, d'un biofilm, avant sa mise en place dans ladite pile.

15 Le biofilm est de préférence déposé sur au moins une partie de la surface de ladite cathode par le procédé de traitement tel que décrit ci-dessus.

Cette électrode (anode et/ou cathode) est de préférence maintenue dans un milieu apte à assurer 20 la régénération du biofilm, afin d'assurer la survie dudit biofilm.

D'autres avantages apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée bien entendu 25 à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins annexés.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente schématiquement en coupe verticale d'une pile à combustible 30 hydrogène/oxygène fonctionnant en milieu aqueux, dont la réaction cathodique est catalysée par un biofilm,

déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode avant mise en fonctionnement de ladite pile.

La figure 2 représente schématiquement en coupe verticale une pile à membrane échangeuse de 5 protons à diffusion gazeuse.

La figure 3 représente schématiquement en coupe verticale une pile fonctionnant en milieu aqueux utilisée pour mettre en œuvre la présente invention.

10 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION.

Sur la figure 1, on a représenté schématiquement une pile à hydrogène/oxygène fonctionnant en milieu aqueux, dont la réaction cathodique est catalysée par un biofilm.

15 Sur cette figure, on voit que la pile comporte successivement un compartiment cathodique 1 et un compartiment anodique 3, lesdits compartiments étant disposés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable 5. Les deux compartiments comprennent de 20 l'eau, dans laquelle plongent les électrodes adéquates, c'est-à-dire la cathode 7 pour le compartiment cathodique 1 et l'anode 6 pour le compartiment anodique 3. L'eau remplissant, en particulier le compartiment cathodique est une eau biologique, tel que défini 25 précédemment. Le compartiment cathodique 1 est pourvu d'une entrée à oxygène 9, ledit oxygène barbotant dans l'eau dudit compartiment. Dans ce compartiment, l'oxygène est réduit en ions hydroxyles OH⁻, selon l'équation O₂+2H₂O+4e⁻→4OH⁻, lesdits ions OH⁻ traversant 30 la membrane semi-perméable en direction du compartiment

anodique. Conformément à l'invention, la réaction de réduction cathodique est catalysée par la présence d'un biofilm 11 déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode, avant mise en fonctionnement de la pile.

5 Le compartiment anodique 3 est pourvu, quant à lui, d'une entrée à hydrogène 13, ledit hydrogène barbotant dans l'eau biologique. Dans ce compartiment, l'hydrogène est oxydé en eau, selon l'équation $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$.

10 De préférence, l'eau biologique, présente dans le compartiment cathodique, est renouvelée régulièrement, afin de conserver les caractéristiques optimales du biofilm pendant le fonctionnement de la pile.

15 Sur la figure 2, on a représenté une vue schématique d'une cellule de pile à combustible à hydrogène/oxygène, conforme à l'invention, fonctionnant par diffusion gazeuse. Cette pile comporte successivement un compartiment cathodique 15 et un
20 compartiment anodique 17 disposés de part et d'autre d'une membrane échangeuse de protons 19.

Le compartiment cathodique comprend une cathode poreuse 21 et un système d'approvisionnement en oxygène gazeux 23 ainsi qu'un biofilm 25, faisant office de catalyseur, situé entre la cathode et la membrane. Le biofilm 25 est représenté sous forme de billes. Conformément à l'invention, la cathode, avant mise en fonctionnement de la pile, est soumise, en immersion dans une eau biologique, comme cela est
25 décrit précédemment, à un potentiel de polarisation,
30 pendant une durée prédéterminée, permettant ainsi

d'optimiser les propriétés catalytiques du biofilm déposé sur la surface de la cathode. On note, que pour assurer, un bon fonctionnement d'une telle pile, dont la catalyse de la réaction cathodique est assurée par un biofilm, il est nécessaire d'assurer un taux d'humidité adéquat à la survie et au renouvellement du biofilm, ce taux d'humidité pouvant être géré soit par le contrôle de l'humidité des gaz admis dans la pile, soit en prévoyant un système de flux aqueux en parallèle, soit encore grâce à l'eau produite par la réaction, pour une pile à hydrogène/oxygène.

Le compartiment anodique comprend une anode poreuse 27 ainsi qu'un système d'approvisionnement en hydrogène 29, ainsi qu'une couche catalytique 30 représentée également sous forme de billes. Cette couche catalytique peut être constituée par tout type de matériaux catalytiques tels que des métaux (platine ou platinoïdes) ou encore par un biofilm adéquat (c'est-à-dire apte à catalyser dans ce cas l'oxydation de l'hydrogène).

L'invention va maintenant être décrite par rapport aux exemples ci-dessous.

Les exemples ci-dessous mettent en œuvre une pile à combustible fonctionnant en milieu aqueux, tel que représentée sur la figure 3.

Les compartiments anodique 31 et cathodique 33 sont séparés par une membrane échangeuse de protons du type Nafion 35. Deux flux d'eau 37 et 38 circulant à partir de réservoirs 39 respectivement dans le compartiment cathodique 33 et dans le compartiment anodique 31 sont enrichis avec un barbotage de

dihydrogène 41 dans le compartiment anodique 31 et un barbotage d'air 43 dans le compartiment cathodique 33. On note que le flux d'eau 37 est un flux d'eau biologique destinée à assurer une régénération continue 5 efficace du biofilm déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode.

L'anode 45 est constituée d'une grille en platine de 30 cm² et la cathode 47 d'une plaque en acier inoxydable, recouverte d'un biofilm 49. L'anode 10 45 et la cathode 47 sont connectées électriquement par l'intermédiaire d'une résistance 57 à valeur variable. Des sorties 51 au niveau des réservoirs 39 sont prévues afin d'assurer un renouvellement d'eau, notamment du côté cathodique,

15 Les compartiments anodiques et cathodiques sont maintenus ensemble par serrage, des joints 53 entre les deux compartiments assurant l'étanchéité. Ces joints sont fabriqués par découpage de feuilles de caoutchouc. L'un de ces joints est directement placé 20 contre la cathode en acier inoxydable. Une fenêtre libre 55 découpée au centre de la feuille permet de délimiter précisément la surface utile de la cathode mise en œuvre dans le fonctionnement de la pile.

Préalablement à la mise en place dans la 25 pile, telle que décrit ci-dessus, la cathode 47 en acier inoxydable, de dimension 100*100*2 mm dans le cadre de ces exemples, est immergée dans eau de mer circulante et maintenue pendant plusieurs jours à un potentiel fixe de polarisation E_{pol} exprimé par rapport 30 à l'électrode de référence au calomel saturée (ECS), afin de polariser ladite cathode, ladite polarisation

étant destinée à optimiser les propriétés catalytiques du biofilm déposé vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. Après cette étape préliminaire, la cathode est insérée dans la pile. A la fin des tests, la pile 5 est démontée et la cathode est nettoyée mécaniquement, puis avec une solution d'hypochlorite de sodium et enfin rincée avec l'eau de mer. Elle est ensuite remontée dans la pile dans la même configuration que précédemment et les caractéristiques de la pile sont à 10 nouveau testées dans de telles conditions.

Les exemples ci-dessous illustrent les résultats obtenus, pour une pile de configuration décrite ci-dessous, ladite pile étant soumise à différentes conditions de polarisation (potentiel et 15 durée) avant mise en fonctionnement de la pile. On a mesuré pour chacun de ces exemples, le rapport des puissances délivrées avec un biofilm (première série d'essais) et sans biofilm (deuxième série d'essais) sur la cathode pour différentes valeurs de résistance 20 électrique.

Exemple 1.

Les caractéristiques de la première série 25 d'essais sont les suivantes :

- Potentiel de conditionnement : -0,10 V/ECS ;
- Temps de conditionnement : 15 jours ;
- Fluide circulant du côté cathode : eau de mer ;
- Fluide circulant du côté anode : eau de mer ;
- 30 - Aire utile de la cathode : 9 cm².

On note que la cathode est une plaque d'acier inoxydable 316L de dimensions 100*100 mm.

Le tableau 1 ci-dessous regroupe l'évolution de l'intensité durant le procédé de 5 traitement de la cathode conforme à l'invention.

TABLEAU 1.

Durée (en jours)	0	4	6	8	10	10
Courant (en mA)	0,1	0,4	2,0	7,5	10,3	9,2

On mesure dans cette première série 10 d'essais la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique

Dans une seconde série d'essais, on mesure 15 la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique, la pile ne présentant pas de biofilm à la cathode et n'ayant pas subi d'étape de conditionnement.

Les rapports (puissance avec biofilm/puissance sans biofilm) sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous.

20

TABLEAU 2

Résistance (en Ω)	1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6
Rapport	34	31	29	21	30	7	4

Exemple 2.

Les caractéristiques de la première série 25 d'essais sont les suivantes :

- Potentiel de conditionnement : -0,10 V/ECS ;
- Temps de conditionnement : 15 jours ;
- Fluide circulant du côté cathode : eau de mer ;
- Fluide circulant du côté anode : eau distillée +
5 NaOH (pH 12,5) ;
- Aire utile de la cathode : 9 cm².

Les relevés d'intensité en fonction du temps sont identiques à ceux présentés dans le cadre de l'exemple 1.

10 On mesure dans cette première série d'essais la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique

15 Dans une seconde série d'essais, on mesure la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique, la pile ne présentant pas de biofilm à la cathode et n'ayant pas subi d'étape de conditionnement.

20 Les rapports (puissance avec biofilm/puissance sans biofilm) sont regroupés dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2.

Résistance (en Ω)	1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6
Rapport	86	81	81	103	-	24	-

EXEMPLE 3.

25

Les caractéristiques de la première série d'essais sont les suivantes :

- Potentiel de conditionnement : -0,30 V/ECS ;

- Temps de conditionnement : 17 jours ;
- Fluide circulant du côté cathode : eau de mer ;
- Fluide circulant du côté anode : eau distillée + NaOH pH 2,3

5 - Aire utile de la cathode : 1,8 cm².

On mesure dans cette première série d'essais la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique

10 Dans une seconde série d'essais, on mesure la puissance délivrée par la pile pour différentes valeurs de résistance thermique, la pile ne présentant pas de biofilm à la cathode et n'ayant pas subi d'étape de conditionnement.

15 Les rapports (puissance avec biofilm/puissance sans biofilm) sont regroupés dans le tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

Résistance (en Ω)	1	10	100	1000	10^4	10^5	10^6
Rapport	79	85	84	51	10	5	4

20 On constate, que pour les trois exemples, la présence d'un biofilm, déposé sur au moins une partie de la surface de la cathode avant sa mise en place dans la pile, augmente considérablement la puissance délivrée par la pile comportant ce biofilm.

Références citées

[1] Palmore et Whitesides, « Microbial and Enzymatic Biofuel Cell », American Chemical Society, chapitre 5, pages 271-290 (1994) ;

[2] E.Katz et coll., « A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes », New Journal of Chemistry, 1999, 481-10 487 ;

[3] Cooney et coll. « Physiologic studies with sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans* : evaluation for use in a biofuel cell », Enzyme and Microbial Technology, 1996, vol.18, pages 358-365 ;

[4] E.Katz et coll., dans l'article « A biofuel cell based on two immiscible solvents and glucose oxidase and microperoxidase-11 monolayer-functionalized electrodes », New Journal of Chemistry, 1999, 481-487 ; et 20

[5] Hasvold et all. dans l'article 'Sea-water battery for subsea control systems', Journal of Power Sources, 65, pages 253-261, 1997.

NOT AVAILABLE COPY

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'au moins l'une des électrodes (cathode et/ou anode) d'une pile à combustible, avant mise en fonctionnement de ladite pile et avant ou après la mise en place de ladite électrode dans ladite pile, consistant, à former un biofilm sur au moins une partie de la surface de ladite électrode, par immersion de ladite électrode dans un milieu apte à engendrer le développement de biofilms, ledit biofilm étant destiné à catalyser la réaction à l'électrode, et consistant à soumettre simultanément ladite électrode à un potentiel de polarisation.

2. Procédé de traitement selon la revendication 1, dans lequel le milieu, apte à engendrer le développement de biofilms, est choisi parmi :

- les eaux naturelles telles que les eaux de rivière, les eaux de puits, les eaux de mer ;
- les eaux industrielles et les eaux issues d'un milieu de culture.

3. Procédé de traitement selon la revendication 2, dans lequel le milieu apte à engendrer le développement de biofilms est une eau de mer.

4. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le milieu apte à engendrer le développement de biofilms est un milieu circulant.

5. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'électrode est une cathode.

5 6. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le potentiel de polarisation appliqué à la cathode présente une valeur allant de -0,5 V à 0,0 V par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

10

7. Pile à combustible comprenant au moins une cellule comprenant un compartiment anodique alimenté par un oxydant incluant une anode et un compartiment cathodique alimenté par un réducteur 15 incluant une cathode, lesdits compartiments étant disposés de part et d'autre d'une membrane, caractérisée en ce l'une au moins des électrodes (anode et/ou cathode), est revêtue, préalablement à la mise en fonctionnement de la pile, sur au moins une partie de 20 sa surface d'un biofilm destiné à catalyser la réaction à l'électrode.

8. Pile à combustible selon la revendication 7, caractérisée en ce que le biofilm 25 revêtant au moins une partie de la surface de ladite électrode est obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

30 9. Pile à combustible selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que les compartiments anodique et cathodique sont remplis

d'eau, dans laquelle plonge respectivement une anode et une cathode et dans laquelle barbotent dans les compartiments respectifs un flux d'oxydant et un flux de réducteur.

5

10. Pile à combustible selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'eau est une eau apte à régénérer le biofilm déposé avant mise en fonctionnement de la pile.

10

11. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'eau est une eau circulante.

15

12. Pile à combustible selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que l'oxydant et le réducteur alimentent leurs compartiments respectifs directement sous forme d'un flux gazeux.

20

13. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce que le ou les flux gazeux, alimentant le ou les compartiments pourvus d'un biofilm, présentent une humidité telle qu'elle permet audit biofilm de se régénérer.

25

14. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'un flux d'eau coexiste parallèlement au(x) flux gazeux alimentant le ou les compartiments pourvu(s)d'un biofilm, ledit flux d'eau étant destiné à régénérer ledit biofilm.

d'eau, dans laquelle plonge respectivement une anode et une cathode et dans laquelle barbotent dans les compartiments respectifs un flux d'oxydant et un flux de réducteur.

5

10. Pile à combustible selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'eau est une eau apte à régénérer le biofilm déposé avant mise en fonctionnement de la pile.

10

11. Pile à combustible selon la revendication 10, caractérisée en ce que l'eau est une eau circulante.

15

12. Pile à combustible selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que l'oxydant et le réducteur alimentent leurs compartiments respectifs directement sous forme d'un flux gazeux.

20

13. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce que le ou les flux gazeux, alimentant le ou les compartiments pourvus d'un biofilm, présentent une humidité telle qu'elle permet audit biofilm de se régénérer.

25

14. Pile à combustible selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'un flux d'eau coexiste parallèlement au(x) flux gazeux alimentant le ou les compartiments pourvu(s)d'un biofilm, ledit flux d'eau étant destiné à régénérer ledit biofilm.

15. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisée en ce que l'électrode (anode et/ou cathode) est constituée d'un matériau choisi parmi le groupe comprenant l'acier inoxydable, les alliages d'aluminium, de nickel ou de titane.

16. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisée en ce que l'oxydant est l'oxygène et le réducteur l'hydrogène.

17. Electrode (anode et/ou cathode) pour pile à combustible revêtue sur au moins une partie de sa surface d'un biofilm, avant sa mise en place dans ladite pile et, de préférence, maintenue dans un milieu apte à régénérer le biofilm.

18. Electrode (anode et/ou cathode) pour laquelle le biofilm est obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

1 / 2

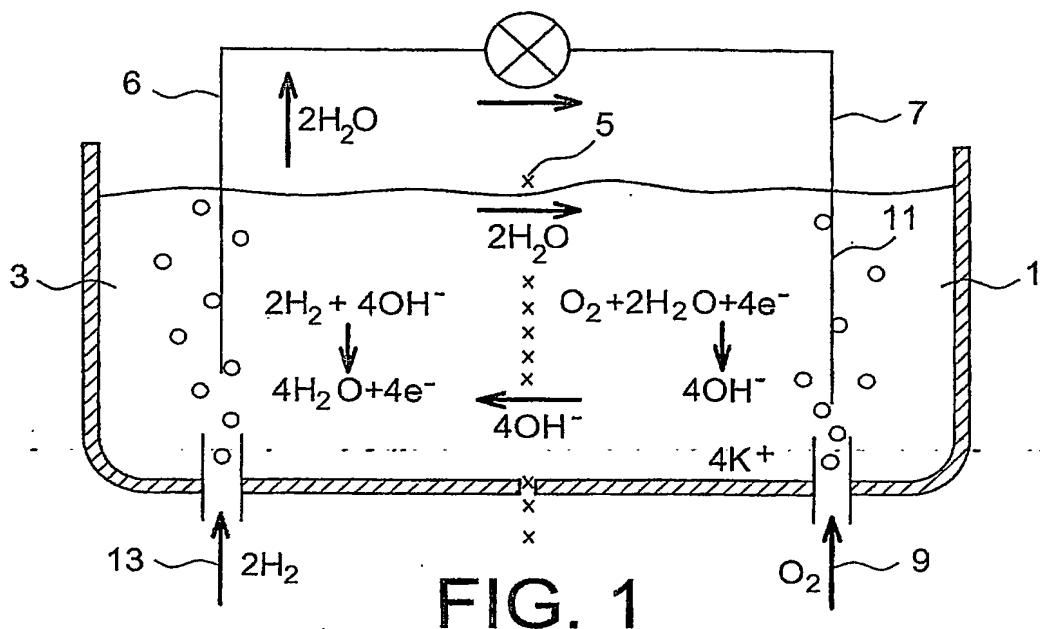


FIG. 1

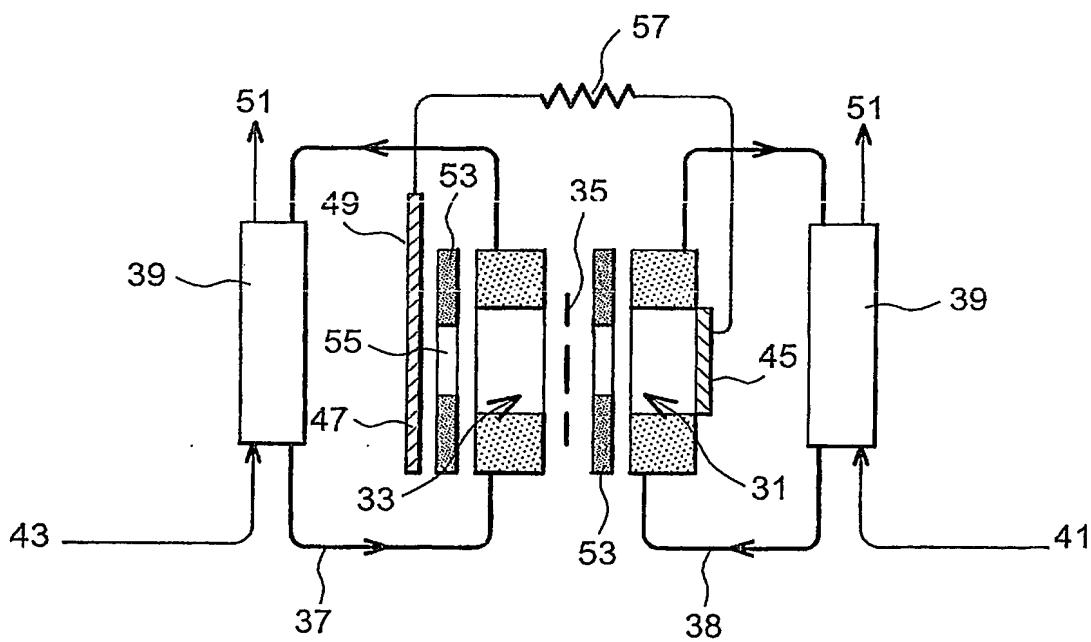


FIG. 3

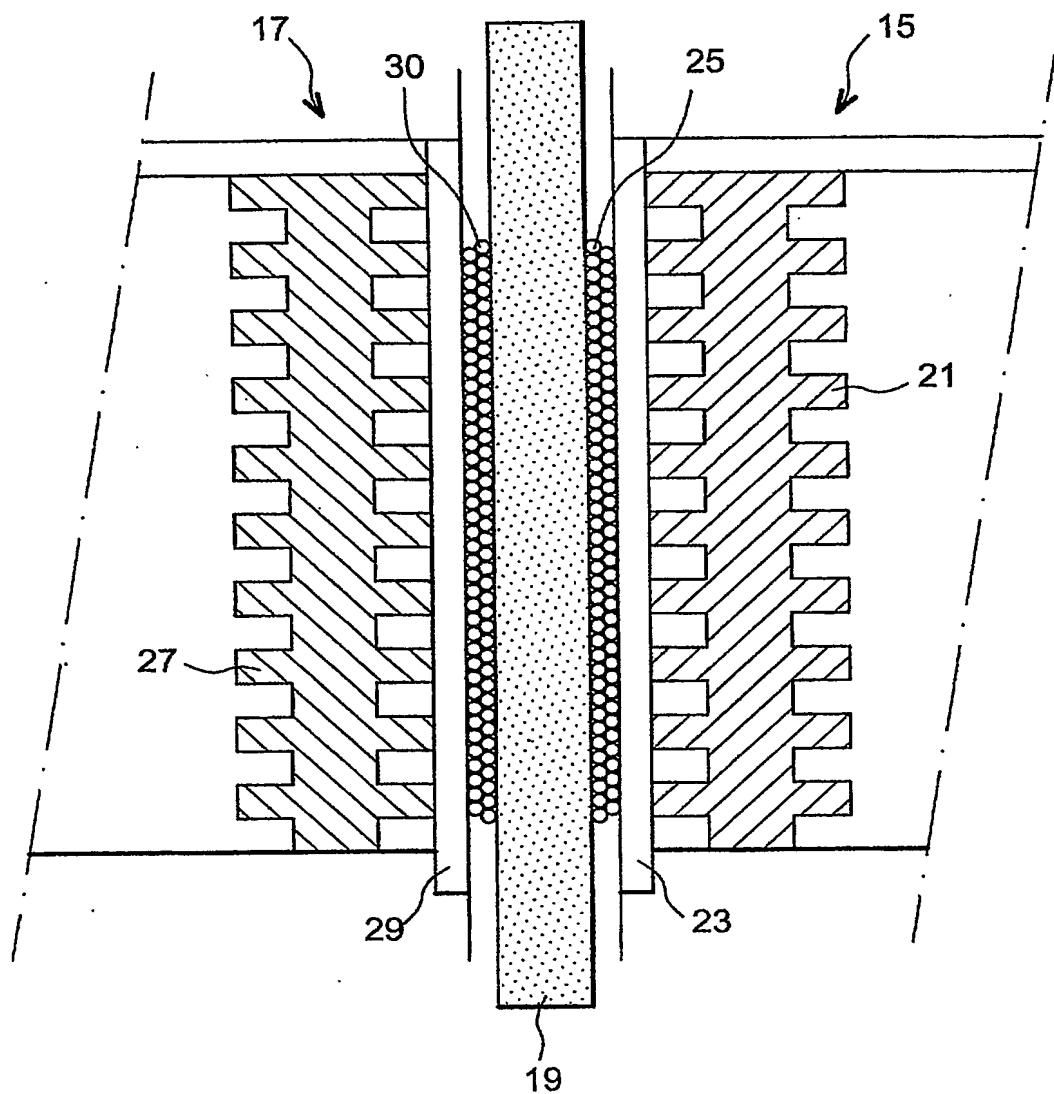


FIG. 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B 14071/FG	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	02.10009 du 06.08.2002	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT DES BIOFILMS EN TANT QUE CATALYSEUR DE LA REACTION CATHODIQUE ET/OU DE LA REACTION ANODIQUE		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75015 PARIS UNIVERSITE PAUL SABATIER (TOULOUSE III) 118 rue de Narbonne 31062 TOULOUSE CEDEX 4 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 RUE Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» Si il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).		
Nom		BERGEL
Prénoms		Alain
Adresse	Rue	42 rue Pigni
	Code postal et ville	31500 TOULOUSE
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		FERON
Prénoms		Damien
Adresse	Rue	45 avenue Jean Moulin
	Code postal et ville	92260 FONTENAY AUX ROSES
Société d'appartenance (facultatif)		
Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 16 Septembre 2002		
F.GUERRE		
422-5/002		